

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06206956 A**

(43) Date of publication of application: **26.07.94**

(51) Int. Cl

**C08F299/06**

**C08G 18/67**

**C09D175/16**

(21) Application number: **05017808**

(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(22) Date of filing: **11.01.93**

(72) Inventor: **YOKOSHIMA MINORU**

**(54) RADIATION-CURABLE RESIN COMPOSITION  
AND ITS CURED PRODUCT**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a radiation-curable resin composition containing a specific urethane (meth)acrylate, a reactive diluent and a photo-polymerization initiator, soluble in dilute alkaline aqueous solution, having excellent water-resistance, solvent resistance and chemical resistance and useful for coating agent, photoresist, etc.

**CONSTITUTION:** The composition contains (A) preferably 39-80wt.% of a urethane (meth)acrylate obtained by reacting (i) a 3-functional polyol compound such as glycerol with (ii) a polybasic acid anhydride such as maleic anhydride and reacting (iii) the obtained compound having one or more carboxyl groups and two or more hydroxyl groups in one molecule with (iv) an

organic polyisocyanate such as tolylene diisocyanate and (v) a hydroxyl-containing (meth) acrylate such as 2-hydroxyethyl (meth) acrylate, (B) preferably 20-60wt.% of a reactive diluent such as 2-hydroxyethyl (meth) acrylate and (C) preferably 0-10wt.% of a photo-polymerization initiator as an arbitrary component.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 6 - 2 0 6 9 5 6

(43)公開日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 7 月 2 6 日

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F299/06	MRX	7442-4J		
C08G 18/67	NFA	8620-4J		
C09D175/16	PDZ	8620-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平 5 - 1 7 8 0 8

(22)出願日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 月 1 1 日

(71)出願人 0.0 0 0 0 4 0 8 6

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野 2 2 9 1

(54)【発明の名称】放射線硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】希アルカリ水溶液で溶解が可能で、その硬化物（塗膜）が耐水性、耐溶剤性、耐薬品性等に優れた放射線硬化性樹脂組成物を提供する。

【構成】特定のウレタン（メタ）アクリレート（A）、反応性希釈剤（B）及び任意成分として光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする放射線硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3 官能以上のポリオール化合物 (a) と多塩基酸無水物 (b) の反応物で、分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基と少なくとも 2 個の水酸基を有する化合物 (c) と有機ポリイソシアネート (d) と水酸基含有 (メタ) アクリレート (e) との反応物であるウレタン (メタ) アクリレート (A)、反応性希釈剤 (B) 及び任意成分として光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする放射線硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の放射線硬化性樹脂組成物の硬化物

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は放射線硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳細には、分子中にカルボキシル基を有する特定のウレタン (メタ) アクリレートを成分として含有する放射線硬化性樹脂組成物に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 紫外線又は電子線で硬化可能な放射線硬化性樹脂組成物は、インキ、塗料、接着剤等の用途に無公害、省エネルギーの観点等から広く使用されている。これらインキ、塗料等使用後の印刷機や塗装機の高まりの中で、洗浄液を水系へ変換する要求が強まっている。それにもかかわらず、未だに満足すべき水溶性放射線硬化性樹脂組成物が得られていないというのが実状である。

## 【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】 上述した如き従来技術における問題点を改良した樹脂組成物、すなわち、希アルカリ水溶液 (例えば、苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、アンモニア、アミン類等の水溶液) で現像が可能で、未硬化部分は簡単に水で溶解され、容易に除去され、又、その硬化部分が耐水性、耐溶剤性、耐薬品性に優れた放射線硬化性樹脂組成物を提供する。

## 【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】 本発明者は鋭意研究を重ねた結果、分子中にカルボキシル基と (メタ) アクリロイル基を有する特定の化合物を用いることにより、相容性があって、保存安定性に優れ、希アルカリ水溶液で溶解除去が可能で、その硬化物が、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性に優れた樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】 すなわち、本発明は、3 官能以上のポリオール化合物 (a) と多塩基酸無水物 (b) の反応物で、分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基と少なくとも 2 個の水酸基を有する化合物 (c) と有機ポリイソシアネート (d) と水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) との反応物であるウレタン (メタ) アクリレート (A)、反応性希釈剤 (B) 及び任意成分として光重合

開始剤 (C) を含有することを特徴とする放射線硬化性樹脂組成物並びに硬化物に関する。

【 0 0 0 6 】 本発明では、分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基と少なくとも 2 個の水酸基を有する化合物 (c) と有機ポリイソシアネート (d) と水酸基含有 (メタ) アクリレート (e) との反応物であるウレタン (メタ) アクリレート (A) を使用する。該ウレタン (メタ) アクリレート (A) の原料である分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基と少なくとも 2 個の水酸基を有する化合物 (c) の具体例としては、例えば、3 官能以上のポリオール化合物 (a) (例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンのポリプロポキシトリオール、トリメチロールプロパンのポリエトキシトリオール、ペンタエリスリトールのポリプロポキシテトラオール、トリメチロールプロパンの  $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、トリメチロールプロパンとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸又はその無水物の反応物であるポリエステルポリオール等) の水酸基 1 当量に対して、多塩基酸無水物 (b) (例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等) の無水物基 0.25 ~ 0.5 当量を反応させた化合物等を挙げることができる。

【 0 0 0 7 】 有機ポリイソシアネート (d) の具体例としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【 0 0 0 8 】 水酸基含有 (メタ) アクリレート (e) の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等を挙げるすることができる。

【 0 0 0 9 】 前記化合物 (c) と有機ポリイソシアネート (d) との反応は、前記化合物 (c) の水酸基 1 当量に対して有機ポリイソシアネート (d) のイソシアネート基 1.1 ~ 2.0 当量を反応するのが好ましい。反応温度は 60 ~ 100℃ が好ましく、特に好ましくは 75 ~ 85℃ である。反応時間は 5 ~ 20 時間が好ましい。次いで、前記化合物 (c) と有機ポリイソシアネート (d) の反応物のイソシアネート基 1 当量に対して、前記水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) の水酸基好ま

しくは0.95~1.2当量を反応させてウレタン(メタ)アクリレート(A)を得ることができる。このさい重合を防止するために重合禁止剤、例えば、メチルヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン等を使用するのが好ましい。重合禁止剤の使用量は反応混合物に対して0.01~0.5重量%が好ましい。反応温度は60~100℃が好ましく、特に好ましくは75~85℃である。反応時間は5~20時間が好ましい。

【0010】本発明に使用する反応性希釈剤(B)の具体例としては、単官能性のものから多官能性のものまで幅広く用いられるが、それらのうちで特に好ましいものとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、カルビトール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等の水可溶性のものを挙げるができる。

【0011】次に、任意成分として使用しうる光重合開始剤(C)の具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン)等を挙げるができる。これらは単独或は2種以上を組合せて用いることができる。

【0012】更に、光重合開始剤はN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミンのような公知慣用の光重合促進剤を併用することができる。

【0013】本発明の放射線硬化性樹脂組成物は各成分(A)~(C)を混合、溶解、分散、混練する方法等により得ることができる。

【0014】本発明の各成分の使用割合は、(A)成分は29~95重量%が好ましく、特に好ましくは39~80重量%であり、(B)成分は5~70重量%が好ましく、特に好ましくは20~60重量%であり、(C)成分は0~15重量%が好ましく、特に好ましくは0~10重量%である。

【0015】本発明の放射線硬化性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、本発明の目的を逸脱しない範囲、と

りわけ希アルカリ水溶液可溶性、保存安定性並びに硬化物の耐水性、耐溶剤性、耐薬品性等を保持しうる範囲内で、公知慣用の有機溶剤無機フィラー、添加剤等を添加することができる。

【0016】本発明でいう、放射線とは電子線、α線、β線、γ線、X線、中性子線又は紫外線の如き、電離性放射線や光等を総称するものである。本発明の放射線硬化性樹脂組成物の硬化物は、常法に従い、上記した放射線を放射して硬化することにより得ることができる。本発明の樹脂組成物は、例えば、塗料、接着剤、印刷インキ、製版材、コーティング、フォトレジスト等に有用である。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下において、部は特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0018】合成例1

グリセリンのポリプロポキシトリオール(水酸価441mgKOH/g、分子量382)38.2部、無水コハク酸10.0部を仕込み、90℃に加熱し、約10時間反応させ、酸価(mgKOH/g)116、水酸価(mgKOH/g)233.3の反応物(C-1)を得た。次いで上記反応物48.2部、イソホロンジイソシアネート44.4部を仕込み、80℃で約10時間反応させ、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート24.3.6部、p-メトキシフェノール0.6部を仕込み、80℃で約15時間反応させ、ウレタンアクリレート(A-1)を得た。酸価(mgKOH/g)は48.0であった。

【0019】合成例2

トリメチロールプロパンのポリプロポキシトリオール(水酸価、337mgKOH/g、分子量500)50.0部、無水マレイン酸9.8部を仕込み、90℃に加熱し、約10時間反応させ、酸価(mgKOH/g)94、水酸価(mgKOH/g)188.3の反応物(C-2)を得た。次いで上記反応物59.8部、トリレンジイソシアネート34.8部を仕込み、80℃で約10時間反応させ、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート24.3.6部、p-メトキシフェノール0.6部を仕込み、80℃で約15時間反応させ、ウレタンアクリレート(A-2)を得た。酸価(mgKOH/g)は47.0であった。

【0020】合成例3

トリメチロールプロパンのε-カプロラクトン変性物(水酸価421mgKOH/g、分子量400)40.0部、無水マレイン酸9.8部を仕込み、90℃に加熱し、約10時間反応させ、酸価(mgKOH/g)112.7、水酸価(mgKOH/g)225.3の反応物(C-3)を得た。次いで上記反応物49.8部、イソホロンジイソシアネート44.4部を仕込み、80℃で約10時間反応させ、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート24.3.6部、p-メトキシフェノール0.6部を仕込み、80℃で約1

5時間反応せき、ウレタンアクリレート(A-3)を得た。酸価(mgKOH/g)は47.3であった。

# [0021] 実施例1~4

表1に示す割合で各成分(数値は重量部を示す)を溶解混合して本発明の放射線硬化性樹脂組成物を得た。この放射線硬化性樹脂組成物をワイヤーバーを用いて、チンフリースチールにそれぞれ20 $\mu$ mになるように塗布

し、高圧水銀灯により紫外線を照射し、硬化させ試験片を得た。この試験片を用いて耐水性、耐溶剤性、耐アルカリ性及び組成物の希アルカリ水溶液に対する溶解性の試験を行った。結果を表1に示す。

# [0022]

# [表1]

表1

	実 施 例			
	1	2	3	4
ウレタンアクリレート(A-1)	50			
ウレタンアクリレート(A-2)		40		30
ウレタンアクリレート(A-3)			60	30
ポリエチレングリコールジアクリレート	20	20	30	
アクリロイルモルホリン	30	30		30
2-ヒドロキシエチルアクリレート		20	10	10
イルガキュアー184 *1	5	5	-	5
希アルカリ水溶液に対する溶解性 *2	○	○	○	○
硬化塗膜 耐水性 *3	◎	◎	◎	◎
耐溶剤性 *4	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性 *5	◎	◎	○	○

【0023】注 \*1. イルガキュアー184:チバ・ガイギー社製 光重合開始剤、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

\*2. 希アルカリ水溶液に対する溶解性:ワイヤーバーを用いてチンフリースチールにそれぞれ20 $\mu$ mになるように塗布し、これを1.5%炭酸ナトリウム水溶液に10分間浸し、その後試験片を取り出し、塗布面を観察した。

○.....完全溶解

△.....不溶解部が残る

×.....溶解せず

\*3, 4, 5

(耐水性、耐溶剤性、耐アルカリ性):ガーゼに、それぞれ水、アセトン、1%水酸化ナトリウム水溶液をふくませて、硬化塗膜を20回擦った後の膜厚の減少の度合に応じて評価した。

◎.....変化なし

○.....1~5 $\mu$ m

△.....5~10 $\mu$ m

×.....10 $\mu$ m以上

\*6. 実施例3は紫外線照射にかえて電子線を5メガラッドを照射し硬化塗膜を得た。

【0024】表1から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、希アルカリ水溶液で溶解が可能であり、環境や作業工程に与える影響もなく、その硬化物(塗膜)が、耐水性、耐溶剤性、耐アルカリ性等に優れている。

# [0025]

【発明の効果】本発明の放射線硬化性樹脂組成物は、希アルカリ水溶液で溶解が可能であり、その硬化物(塗膜)は、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性等に優れ、コーティング剤、フォトレジスト、印刷インキ、製版材等の広範な用途において極めて有用である。

Claim 1

A radiation-curable resin composition characterized by containing a urethane (meth)acrylate (A) obtained by reacting the compound (c) having at least one carboxyl group and at least two hydroxyl groups in one molecule obtained by reacting a polyol compound (a) having three or more functional groups with a polybasic acid anhydride (b), and an organic polyisocyanate (d) with a hydroxyl-containing (meth)acrylate (e), a reactive diluent (B) and a photo-polymerization initiator (C) as an arbitrary component.

Claims

1. A radiation-curable resin composition comprising (A) an urethane(meth)acrylate which is obtained by reacting (c) a compound having at least one or more carboxyl groups and at least two hydroxyl groups, wherein the compound(c) is a reaction product of (a) a polyol compound having three or more functional groups and (b) poly basic acid anhydride, with (d)organic polyisocyanate and (e) (meth)acrylate having hydroxyl group, (B)a reactive diluent and (C) a photo-polymerization inicator as an arbitrary component.
2. A cured product of a radiation-curable resin composition according to claim 1.

Paragraph (0006)(P2, 2<sup>nd</sup> column, line 3-24)

In the present invention, an urethane (meth)acrylate (A) which is obtained by reacting (c) a compound having at least one or more carboxyl group and at least two hydroxyl group with (d) an organic polyisocyanate and (e) a (meth)acrylate having hydroxyl group is used. The compound (c) having at least one or more carboxyl group and at least two hydroxyl group and used for a material of the urethane(meth)acrylate includes for example (a) a polyol compound having three or more functional groups(for example glycerin, trimethylolpropane, trimethylol-ethane, gricerin polypropoxytriol, trimethylolpropane poly-ethoxytriol, pentaerythritol trimethylolpropane, tri-methylol-propane modified by  $\epsilon$ -caprolacton, polyesterpolyol obtained by reacting trimethylolpropane with polybasic acid such as succinic acid, maleic acid, adipic acid and tetrahydrophthalic acid or an anhydride thereof etc.) with (d) a polybsic acid anhydride ( for example succinic acid anhydride, maleic acid anhydride, itaconic acid anhydride, phthalic acid anhydride, tetrahydrophthalic acid anhydride and hexahydrophthalic acid anhydride etc.) in amount of 0.25 - 1.5 mol of the anhydride group of the polybasic acid anhydride per 1 mol of the hydroxyl group of the polyol compound.

Paragraph (0025)(P4, 6th column, line 34-38)

Effect of the present invention

A radiation-curable resin composition of the present invention is soluble in a dilute alkaline aqueous solution and the cured product thereof ( coating film) has excellent water resistance, solvent resistance and chemical resistance. Therefore, the composition is useful for many uses such as a coating agent, photoresist, printing ink and plate making material etc.